

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-289269

(P2002-289269A)

(43)公開日 平成14年10月4日(2002.10.4)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願2001-85338(P2001-85338)

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71)出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72)発明者 加藤 直彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外3名)

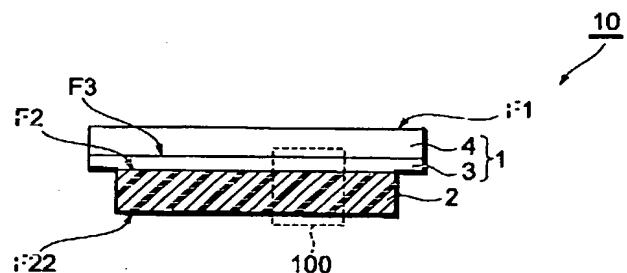
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 優れた光電変換効率を得ることができる色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法を提供すること。

【解決手段】 受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極1とを有する色素増感型太陽電池用光電極10の製造方法であって、水中又は電解質溶液中において、半導体電極の受光面とは反対側の裏面F22に、180～450nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程と、表面処理工程により得られる半導体電極の裏面に増感色素P2を吸着させる色素吸着工程と、を有することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 受光面を有する半導体電極と、当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する色素増感型太陽電池用光電極の製造方法であって、

水中又は電解質溶液中において、前記半導体電極の前記受光面とは反対側の裏面に、180～450nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程と、

前記表面処理工程により得られる前記半導体電極の前記裏面に増感色素を吸着させる色素吸着工程と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用光電極の製造方法。

【請求項2】 受光面を有する半導体電極と、当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する色素増感型太陽電池用光電極の製造方法であって、

前記半導体電極を作用極とする電気化学セルを構成し、水中又は電解質溶液中において、前記半導体電極にバイアス電圧を印加しつつ、前記半導体電極の前記受光面とは反対側の裏面に、180～450nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程と、

前記表面処理工程により得られる前記半導体電極の前記裏面に増感色素を吸着させる色素吸着工程と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用光電極の製造方法。

【請求項3】 前記表面処理工程において、超音波を更に照射することを特徴とする請求項1又は2に記載の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法。

【請求項4】 受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の前記受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、前記半導体電極と前記対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池の製造方法であって、

前記光電極を請求項1～3の何れかに記載の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造することを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、地球温暖化やエネルギー問題に対する関心の高まりとともに太陽電池の様々な開発が進められている。その太陽電池の中でも、色素増感型太陽電池は使用する材料が安価であること、比較的シンプルなプロセスで製造できること等からその実用化が期待されている。色素増感型太陽電池の実用化に向けて、そのエネルギー変換効率（発電効率） $\eta$ （%）を向上させるための様々な検討がなされている。なお、色素増感型太陽

電池のエネルギー変換効率 $\eta$ は、下記式（1）で表される。

$$\eta = 100 \times (V_{oc} \times I_{sc} \times F.F.) / I_0 \cdots (1)$$

ここで、下記式（1）中、 $I_0$ は入射光強度 $I_0$ （ $\text{mW cm}^{-2}$ ）、 $V_{oc}$ は開放電圧[V]、 $I_{sc}$ は短絡電流密度（ $\text{mA cm}^{-2}$ ）、F.F.は曲線因子（Fill Factor）を示す。

【0003】上記の検討としては、例えば、特開2000-285980号公報には、半導体電極の電解質に接する側の面に対して酸化処理を施し、その後、当該面に増感色素を吸着させることにより製造した光電極を備えることにより、エネルギー変換効率 $\eta$ の向上を意図した色素増感型太陽電池が提案されている。上記の酸化処理の方法としては、酸化剤となる過酸化水素若しくは次亜塩素酸塩を含む水溶液又は酸化剤となるオゾンを含む混合ガスを利用する方法と、酸化剤又は酸化剤となる活性酸素種の源となる酸素を含む雰囲気中（空気中等）において紫外線を照射する方法が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者らは、上記の特開2000-285980号公報に記載の処理を施した光電極を備えた色素増感型太陽電池であっても以下に示す問題があり、十分なエネルギー変換効率を得ることができず未だ不十分であるということを見出した。

【0005】すなわち、過酸化水素若しくは次亜塩素酸塩の水溶液に半導体電極を浸漬して酸化処理を行った後に増感色素を吸着させる場合には、半導体電極の表面自体を酸化して当該表面の微細構造を変化させることはできるが、当該表面に存在している光電変換反応を阻害する有機化合物等の不純物を除去することが十分にできないという問題点があった。半導体電極の表面に残存する不純物を十分に除去できないと、エネルギー変換効率が著しく低下してしまう。また、次亜塩素酸塩を用いる場合には、処理後において、次亜塩素酸塩を構成する金属カチオン成分（例えば、ナトリウム等のアルカリ金属成分）が残存し、これを十分に除去することが困難なため、エネルギー変換効率が低下してしまっていた。

【0006】更に、酸素を含む雰囲気中において紫外線を照射する場合にも、半導体電極の表面自体を酸化して当該表面の微細構造を変化させることはできるが、当該表面に存在している光電変換反応を阻害する有機化合物或いは無機化合物等（硝酸化合物等）の不純物を除去することが十分にできないという問題点があった。また、この場合、紫外線が過剰に照射されると、酸素の還元生成物（酸素アニオン）が生成しこれが半導体電極の表面に残存してしまう場合があった。このように酸素の還元生成物が半導体電極の表面に残存していると、酸化処理を行った後に増感色素を吸着させた際に、酸素の還元生成物と増感色素とが反応してしまうという問題点があった。その結果、得られる光電極及びそれを備えた太陽電

池の初期特性や耐久性（寿命）が著しく低下してしまう。

【0007】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、優れた光電変換効率を得ることができる色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、半導体電極の表面の酸化反応を、当該表面に特定の波長領域の電磁波を照射しつつ水中又は電解質溶液中において行うことが、得られる光電極の光電変換効率の向上を図る上で有効であるということを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する色素増感型太陽電池用光電極の製造方法であって、水中又は電解質溶液中において、半導体電極の受光面とは反対側の裏面に、180～450 nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程と、表面処理工程により得られる半導体電極の裏面に増感色素を吸着させる色素吸着工程と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用光電極の製造方法を提供する。

【0010】色素増感型太陽電池を構成した際に電解質に接触することになる上記の半導体電極の裏面に対して、上記液中において当該半導体電極を構成する半導体材料のバンドギャップに相当するエネルギーよりも高いエネルギー（光子エネルギー）を有する上記波長範囲の電磁波を照射すると、当該裏面には光により誘起された電子及び正孔（ホール）が生成する。この光生成ホールは酸化力が高いので、半導体電極の裏面において、半導体材料に含まれる有機化合物、無機化合物等の不純物及び水を酸化することが可能である。一方、光生成電子は還元力が高いので、液中の水分子を直接還元するか又は水分子の電離により生成する水素イオンを還元して水素ガスを発生させたり、酸素を還元して酸素アニオンを生成させたりする。また、本発明では、液相において表面処理の反応を進行させるので酸素アニオンの生成量が少なく、先に述べたような酸素アニオンと増感色素との反応を低減することができる。そして、上記の光触媒作用により、半導体電極を構成する半導体材料に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を十分に酸化除去することができるので、優れた光電変換効率を有する色素増感型太陽電池用光電極を得ることができる。

【0011】なお、本明細書において、「半導体電極の裏面」とは、上記のように半導体電極を有する光電極を用いて色素増感型太陽電池を構成した際の半導体電極の電解質に接触することになる側の面を示す。

【0012】また、本発明は、受光面を有する半導体電極と、当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された

透明電極とを有する色素増感型太陽電池用光電極の製造方法であって、半導体電極を作用極とする電気化学セルを構成し、水中又は電解質溶液中において、半導体電極にバイアス電圧を印加しつつ、半導体電極の受光面とは反対側の裏面に、180～450 nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程と、表面処理工程により得られる半導体電極の裏面に増感色素を吸着させる色素吸着工程と、を有することを特徴とする色素増感型太陽電池用光電極の製造方法を提供する。

【0013】この製造方法の場合にも、先に述べた製造方法と同様に、液中において上記波長範囲の電磁波を照射することにより、半導体電極を構成する半導体材料に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を十分に酸化除去することができるので、優れた光電変換効率を有する色素増感型太陽電池用光電極を得ることができる。更に、この製造方法の場合には、上記波長範囲の電磁波を照射する際に、半導体電極を作用極とする電気化学セルを構成し、当該半導体電極にバイアス電圧を印加するので、半導体電極を構成する半導体材料に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を効率よくかつより確実に酸化除去することができる。

【0014】なお、この場合の「電気化学セル」とは、光電極を構成する半導体電極を作用極とするものであれば特に限定されるものではなく、例えば、作用極（半導体電極）と参照電極を兼ねる対極とから構成されるいわゆる2極系の電気化学セルでもよく、作用極と、参照電極と、対極とから構成されるいわゆる3極系の電気化学セルでもよい。何れの電気化学セルにおいても、半導体電極に印加するバイアス電圧を調節することにより、半導体電極の裏面を酸化反応が選択的に進行する反応場とし、対極を還元反応が選択的に進行する反応場とすることができる。そのため、半導体電極の裏面において酸化反応と還元反応が同時に進行してしまう電磁波を照射するのみの場合に比較し、上記不純物を効率よくかつより確実に酸化除去することができる。しかし、参照電極に対する作用極の電位をより精密に制御し所望の酸化反応をより選択的かつ確実に進行させる観点から、3極系の電気化学セルを用いることが好ましい。

【0015】また、「半導体電極にバイアス電圧を印加する」とことは、電気化学セルにおいて、参照電極の電位に対して作用極の電位を上記不純物の酸化反応を進行させることが可能な電位に調節することを示す。ここで、バイアス電圧とは、作用極の電位から参照電極の電位を差し引いた値を示す。このときの参照電極も特に限定されるものではなく、電気化学セルに使用する電解質溶液等に応じて適宜使用可能なものを選択することができる。例えば、標準水素電極（以下、SHEという）、銀-塩化銀電極（以下、「Ag-AgCl」と記載する）、カロメル電極等の公知の電極を使用することができる。

【0016】更に、上記不純物の酸化反応を進行させることが可能な作用極（半導体電極）の電位の範囲は使用する半導体電極を構成する半導体材料、当該半導体材料に含まれる不純物、使用する参照電極により適宜決定される。例えば、電磁波を照射しながら参照電極に対する半導体電極の電位を変化させることにより、上記不純物の酸化可能な電位範囲を実験的に求めてもよく（後述の図6を参照）、可能な場合には使用する半導体電極上での上記不純物の酸化反応の過電圧と、上記不純物の酸化還元電位等の熱力学的データから理論的に求めてもよい。例えば、半導体電極を構成する半導体材料が酸化チタンであり、参照電極がAg-AgCl電極（[Cl<sup>-</sup>]：飽和、例えば飽和KCl水溶液）の場合には、作用極の電位は-0.5～1.5V vs. Ag-AgClが好ましく、-0.3～+1.5V vs. Ag-AgClがより好ましい。

【0017】ここで、本発明においては、上述の2つの製造方法の何れにおいても、表面処理工程において半導体電極の裏面に照射する電磁波の波長が180nm以上が好ましく、半導体電極の裏面に照射する電磁波の波長が450nmを超えると、光触媒機能が発現せず、その効果が現れない。そして、上記と同様の観点から、半導体電極を構成する半導体材料が酸化チタンの場合には、半導体電極の裏面に照射する電磁波の波長は、180～450nmであることがより好ましく、250～400nmであることが更に好ましい。

【0018】また、本発明においては、上述の2つの製造方法の何れにおいても、表面処理工程において、超音波を更に照射することが好ましい。これにより、半導体電極の裏面において、半導体材料に含まれる光電変換反応を阻害する不純物から生成する酸化生成物の液（水又は電解質溶液）のバルク中への拡散等をよりスムーズに行うことができるようになるので、上記不純物を更に効率よくかつより確実に酸化除去することができる。

【0019】更に、本発明は、受光面を有する半導体電極と当該半導体電極の受光面上に隣接して配置された透明電極とを有する光電極と、対極とを有しており、半導体電極と対極とが電解質を介して対向配置された色素増感型太陽電池の製造方法であって、光電極を、前述した本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造することを特徴とする色素増感型太陽電池の製造方法を提供する。

【0020】このように、前述した色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造した光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を製造することができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法について詳細に説明する。なお、以

下の説明では、同一または相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。

【0022】先ず、本発明により製造される色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池の基本構成について説明する。図1は、本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造される光電極の一例を示す模式断面図である。また、図2は、図1に示す領域100の部分の模式拡大断面図である。更に、図3は、本発明の色素増感型太陽電池の製造方法により製造される色素増感型太陽電池の一例を示す模式断面図である。

【0023】図1に示す色素増感型太陽電池用光電極10は、主として、受光面F2を有する半導体電極2と、当該半導体電極2の受光面F2上に隣接して配置された透明電極1ととから構成されている。また、図3に示す色素増感型太陽電池20は、主として、図1に示した光電極10と、対極CEと、スペーサーSにより光電極10と対極CEとの間に形成される間隙に充填された電解質Eととから構成されている。そして、光電極1の半導体電極2は、その裏面F22の側において電解質Eと接触している。

【0024】この色素増感型太陽電池20は、透明電極1を透過して半導体電極2に照射される光によって半導体電極2内において電子を発生させる。そして、半導体電極2内において発生した電子は、透明電極1に集められて外部に取り出される。

【0025】透明電極1の構成は特に限定されるものではなく、通常の色素増感型太陽電池に搭載される透明電極を使用できる。例えば、図1及び図3の透明電極1は、ガラス基板等の透明基板4の半導体電極2の側に光を透過させるための透明導電膜3をコートした構成を有する。この透明導電膜3としては、液晶パネル等に用いられる透明電極を用いればよい。例えば、フッ素ドーパSnO<sub>2</sub>コートガラス、ITOコートガラス、ZnO：Alコートガラス等が挙げられる。また、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板4上に設けたものでもよい。

【0026】透明基板4としては、液晶パネル等に用いられる透明基板を用いてよい。具体的には透明なガラス基板、ガラス基板表面を適当に荒らすなどして光の反射を防止したもの、すりガラス状の半透明のガラス基板など光を透過するものが透明基板材料として挙げられる。なお、光を透過するものであれば材質はガラスでなくともよく、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などでもよい。

【0027】図2に示すように、半導体電極2は、主として多孔質半導体粒子P1とこの多孔質半導体粒子P1の表面に吸着された増感色素P2ととから構成されている。この半導体電極2の構成材料となる半導体は特に限定されるものではなく、酸化物半導体、硫化物半導体等

を使用することができる。酸化物半導体としては、例えば、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{BaTiO}_3$ 等を用いることができる。硫化物半導体としては、例えば、 $\text{CdS}$ 等を用いることができる。また、上記の半導体の他に、 $\text{Si}$ 、 $\text{GaAs}$ 等も用いることができる。

【0028】また、半導体電極2内に含有させる増感色素P2は特に限定されるものではなく、可視光領域および／または赤外光領域に吸収を持つ色素であればよい。この増感色素P2としては、金属錯体や有機色素等を用いることができる。金属錯体としては銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体（例えばシスージアネートビス（2、2'-ビピリジル-4、4'-ジカルボキシレート）ルテニウム（II））等が挙げられる。有機色素としては、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メタロシアニン系色素、キサントン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。

【0029】更に、半導体電極2の厚みは、5～30 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、5～15 $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、8～13 $\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。半導体電極の厚みが5 $\mu\text{m}$ 未満となると、色素吸着量が少なくなり光を有効に吸収できなくなる傾向が大きくなる。一方、半導体電極の厚みが30 $\mu\text{m}$ を超えると、電気抵抗が大きくなり半導体に注入されたキャリアの損失量が多くなるとともに、イオン拡散抵抗が増大して、光励起されて半導体への電子注入を果した後の色素に対する $\text{I}^-$ からの電子注入によって $\text{I}_3^-$ の対極への搬出が阻害され、電池の出力特性が低下する傾向が大きくなる。

【0030】また、対極CEは、特に限定されるものではなく、例えば、シリコン太陽電池、液晶パネル等に通常用いられている対極と同じものを用いてよい。例えば、前述の透明電極1と同じ構成を有するものであってもよく、透明電極1と同様の透明導電膜3上にPt等の金属薄膜電極を形成し、金属薄膜電極を電解質Eの側に向けて配置させるものであってもよい。また、透明電極1の透明導電膜3に白金を少量付着させたものであってもよく、白金などの金属薄膜、炭素などの導電性膜などであってもよい。

【0031】更に、電解質Eの組成も光励起され半導体への電子注入を果した後の色素を還元するための酸化還元種を含んでいれば特に限定されないが、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 等の酸化還元種を含むヨウ素系レドックス溶液が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ 系の電解質はヨウ素のアンモニウム塩あるいはヨウ化リチウムとヨウ素を混合したものなどを用いることができる。その他、 $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ 系、キノン/ハイドロキノン系などのレドッ

クス電解質をアセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネートなどの電気化学的に不活性な溶媒（およびこれらの混合溶媒）に溶かしたものも使用できる。

【0032】また、スパーサーSの構成材料は特に限定されるものではなく、例えば、シリカビーズ等を用いることができる。

【0033】次に、図1の色素増感型太陽電池用光電極10及び色素増感型太陽電池20を例として本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法について説明する。

【0034】先に述べたように、本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法は、1）水中又は電解質溶液中において、半導体電極の受光面とは反対側の裏面に、180～450nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程（以下、「表面処理工程1」という）、又は、2）半導体電極を作用極とする電気化学セルを構成し、水中又は電解質溶液中において、半導体電極にバイアス電圧を印加しつつ、半導体電極の受光面とは反対側の裏面に、180～450nmの波長領域の電磁波を照射する表面処理工程（以下、「表面処理工程2」という）と、これらのいずれか一方の表面処理工程を経て得られる半導体電極の裏面F22に増感色素を吸着させる色素吸着工程とを有している。

【0035】本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法は、上記の表面処理工程1又は表面処理工程2と色素吸着工程を有していればよく、他の製造工程は特に限定されない。また、本発明の色素増感型太陽電池の製造方法は、上記の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造した光電極を用いて色素増感型太陽電池を製造する方法であれば他の製造工程は特に限定されない。

【0036】以下、表面処理工程1又は表面処理工程2に使用するための増感色素を吸着させていない光電極10の製造方法の例について説明する。

【0037】先ず、透明電極1を製造する場合は、ガラス基板等の基板4上に先に述べたフッ素ドーパ $\text{SnO}_2$ 等の透明導電膜3をスプレーコートする等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0038】次に、透明電極1の透明導電膜3上に $\text{TiO}_2$ 等の半導体を膜状に蒸着させることにより半導体電極2を形成することができる。透明導電膜3上に半導体を膜状に蒸着させる方法としては公知の方法を用いることができる。例えば、電子ビーム蒸着、抵抗加熱蒸着、スパッタ蒸着、クラスティオンビーム蒸着等の物理蒸着法を用いてもよく、酸素等の反応性ガス中で金属等を蒸発させ、反応生成物を透明導電膜3上に堆積させる反応蒸着法を用いてもよい。更に、反応ガスの流れを制御する等してCVD等の化学蒸着法を用いることもできる。

【0039】次に、透明導電膜3上に半導体電極2となる半導体蒸着膜を形成した後、必要に応じてこの半導体

蒸着膜に所定の温度条件のもとで熱処理を加え、相転移させてもよい。これにより、例えば、半導体蒸着膜がアモルファス相の状態では形成された場合、これを結晶化させ、アナターゼ相にすることができる。その結果、結晶化による明瞭なバンド構造の形成、半導体の結晶粒成長及びそれに伴った結晶粒間の結合性向上等により、色素から半導体への電子の注入効率が向上されるか、或いは半導体蒸着膜内における電子の移動が容易となり、エネルギー変換効率を更に向上させることができる。更に、上記の熱処理を非酸化性雰囲気において行なうと、酸素欠陥量の多い半導体蒸着膜とすることができ、半導体蒸着膜の電気伝導度が高くなりエネルギー変換効率を更に向上させることができる。

【0040】また、透明電極1の透明導電膜3上に半導体電極2を形成する他の方法としては、以下の方法がある。すなわち、先ず、酸化チタン等の多孔質半導体粒子P1（粒子の平均粒径が1～1000nm程度、好ましくは1～100nmのもの）を分散させた分散液を調製する。この分散液の溶媒は水、有機溶媒、または両者の混合溶媒など多孔質半導体粒子P1を分散できるものなら特に限定されない。また、分散液中には必要に応じて界面活性剤、粘度調節剤を加えてもよい。次に、分散液を透明電極1の透明導電膜3上に塗布し、次いで乾燥する。このときの塗布方法としてはバーコーター法、印刷法などを用いることができる。そして、乾燥した後、空气中、不活性ガス或いは窒素中で加熱、焼成して半導体電極2（多孔質半導体膜）を形成する。このときの焼成温度は300～800℃が好ましい。焼成温度が300℃未満であると多孔質半導体粒子P1間の固着、基板への付着力が弱くなり十分な強度がでなくなる。焼成温度が800℃を超えると半導体粒子P1間の固着が進み、半導体電極2（多孔質半導体膜）の表面積が小さくなる。

【0041】次に、本発明における表面処理工程1について説明する。図4は、上述の表面処理工程1の一例を示す工程図である。図4に示すように、表面処理工程1においては、180～450nmの波長領域の電磁波を透過可能な容器30に、電解質溶液E10を入れ、更にこれに増感色素P2を含有していない光電極10を浸漬する。そして、電解質溶液E10中に超音波USを照射しながら、光電極10を構成する半導体電極2の裏面F22に向けて180～450nmの波長領域の電磁波を照射する。これにより、半導体電極2の裏面F22において、半導体電極2中に含まれる光電変換反応を阻害する有機物等の不純物I2(R)が酸化され、二酸化炭素など酸化生成物I2(Ox)となり、当該半導体電極2中から電解質溶液E10中に除去される。なお、このとき、裏面F22上では電解質溶液E10中の水の酸化反応も起こり、酸素が発生する場合がある。

【0042】上記電磁波の光源としては、例えば、メタ

ハライドランプ、太陽光、高圧水銀灯、キセノンランプ等が挙げられる。また、上記裏面F22の見かけの単位面積当たりに照射する電磁波の照射強度は1mW/cm<sup>2</sup>～50W/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。照射強度が1mW/cm<sup>2</sup>未満であると酸化反応が十分に進行しないおそれがある。一方、また、照射強度が50W/cm<sup>2</sup>を超えると、電解質が加熱されて蒸発するおそれがある。この表面処理工程1を行なうときの処理温度は、5～100℃であることが好ましく、40～80℃であることがより好ましい。処理温度が100℃を超えると過度の酸化反応が起き、処理温度が5℃未満であると酸化反応が十分に進行しないおそれがある。

【0043】また、超音波USの発振源としては、例えば、超音波ホモジナイザ、超音波洗浄機等が挙げられる。また、半導体電極照射面積の観点から、超音波USの発振出力は10～500Wであることが好ましく、20～200Wであることが好ましい。更に、キャビティ発生観点から、超音波USの周波数は20～150kHzであることが好ましい。なお、先に述べたようにこの表面処理工程1においては、超音波US10を照射せず、上記電磁波のみ照射してもよい。

【0044】また、電解質溶液E10は光電変換反応を阻害する不純物を十分に除去してあるものであれば特に限定されず、例えば、アセトニトリル、プロピレンカーボネートを使用することができる。また、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等にイオン交換水を混合した液を使用してもよい。更に、先に述べたようにこの表面処理工程1においては、電解質溶液E10のかわりにイオン交換水などの水を用いてもよい。

【0045】次に、本発明における表面処理工程2の一例について説明する。図5は、表面処理工程2の一例を示す工程図である。図5に示すように、表面処理工程2においては、180～450nmの波長領域の電磁波を透過可能な容器32に、電解質溶液E20を入れる。そして、ポテンシオスタット40にそれぞれ接続された参照電極REと、対極CE10と、増感色素P2を含有していない光電極10とを電解質溶液E20内に浸漬し、光電極10（半導体電極2）を作用極とする電気化学セル50を構成する。

【0046】そして、ポテンシオスタット40を作動させて半導体電極2にバイアス電圧を印加しつつ、電解質溶液E10中に超音波USを照射しながら、光電極10を構成する半導体電極2の裏面F22に向けて180～450nmの波長領域の電磁波を照射する。ポテンシオスタット40内には参照電極REと光電極10（半導体電極2）とが接続された電位制御回路と、光電極10（半導体電極2）と対極CE10とが接続された電流測定回路とが備えられている。これにより、半導体電極2の裏面において主として起こる酸化反応に対応する電流の大半が対極CE10に流れるとともに、電位制御回路

により参照電極REに対する光電極10（半導体電極2）の電位が所定のバイアス電圧値に応じて精密に制御される。

【0047】これにより、半導体電極2の裏面F22において、半導体電極2中に含まれる光電変換反応を阻害する有機物等の不純物I2(R)が酸化され、二酸化炭素など酸化生成物I2(Ox)となり、当該半導体電極2中から電解質溶液E10中に除去される。なお、このとき、裏面F22上では電解質溶液E10中の水の酸化反応も起こり、酸素が発生する場合がある。一方、対極CE上では、裏面F22上の酸化反応に対応する還元反応が進行し、例えば、電解質溶液E10中の水又は水素イオン等が還元されて水素等が発生する。

【0048】この表面処理工程2において、半導体電極2の裏面F22に照射する電磁波の照射条件（光源、照射強度）、処理温度、超音波USの照射条件（発振源、発振出力、周波数）等の条件は、上述の表面処理工程1と同様である。なお、この表面処理工程2においても、表面処理工程1と同様に超音波US10を照射せず、上記電磁波のみ照射してもよい。

【0049】また、ここでは、作用極（半導体電極2）と、参照電極REと、対極CE10とから構成されるいわゆる3極系の電気化学セル50を用いる場合について説明したが、表面処理工程2においては、作用極（半導体電極）と参照電極を兼ねる対極とから構成されるいわゆる2極系の電気化学セルをもちいてよい。

【0050】また、電解質溶液E10も、表面処理工程1と同様のものを使用することができる。更に、この表面処理工程2においても、表面処理工程1と同様に電解質溶液E10のかわりにイオン交換水などの水を用いてもよい。

【0051】次に、本発明における色素吸着工程について説明する。色素吸着工程は、表面処理工程1又は表面処理工程2を経ることにより得られる半導体電極2（半導体蒸着膜）中に浸着法等の公知の方法により増感色素P2を含有させることにより色素増感型太陽電池用光電極10を完成させる工程である。増感色素P2は、上述の表面処理工程1又は表面処理工程2により、酸化処理が施された半導体電極2の裏面F22に付着（化学吸着、物理吸着または堆積など）させればよい。この付着方法は、例えば色素を含む溶液中に半導体電極2の裏面F22を浸漬するなどの方法を用いることができる。この際、溶液を加熱し還流させるなどして増感色素の吸着、堆積を促進することができる。なお、このとき、色素の他に必要に応じて、銀等の金属やアルミナ等の金属酸化物を半導体電極2（半導体蒸着膜）中に含有させてもよい。

【0052】色素増感型太陽電池用光電極は、これを構成する半導体電極2（多孔質半導体膜）に吸着させる増感色素P2の量、その結合状態、表面の微細構造等によ

ってその光電変換効率が左右されるが、上記の表面処理工程1又は表面処理工程2を経ることにより、半導体電極2の裏面F22は光電変換反応に有利な表面の微細構造、増感色素P2の量、その結合状態を有している。

【0053】このようにして光電極10を作製した後は、公知の方法により対極CEを作製し、これと光電極10と、スペーサーSを図1に示すように組み上げて、内部に電解質Eを充填し、色素増感型太陽電池20を完成させる。

【0054】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法及び色素増感型太陽電池の製造方法について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0055】（実施例1）以下に示す手順により、図1に示した色素増感型太陽電池用光電極10と同様の構成を有する色素増感型太陽電池用光電極を作製し、更に、色素増感型太陽電池用光電極を用いて、図3に示した色素増感型太陽電池20と同様の構成を有する100mm×100mmのスケールの色素増感型太陽電池を作製した。

【0056】まず、TiO<sub>2</sub>粒子（平均粒径；25～200nm）を硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストを調製した。一方、ガラス基板上にフッ素ドーパされたSnO<sub>2</sub>導電膜（膜厚；500nm）を形成した透明電極を準備した。そして、このSnO<sub>2</sub>導電膜上に、上述のペーストをスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450℃の条件のもとで焼成した。このスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、SnO<sub>2</sub>導電膜上にTiO<sub>2</sub>からなる半導体電極（受光面の面積；90mm×90mm、層厚；20μm）を形成し、増感色素を含有していない光電極を作製した。

【0057】次に、上述の表面処理工程1に従って、上記の半導体電極の裏面を酸化処理した。すなわち、図4に示したように、先ずイオン交換水中に、上記光電極を浸漬した。次いで、イオン交換水の温度を50℃に保持し、超音波（出力；150W、周波数；100KHz）を照射しつつ、半導体電極の裏面に向けて電磁波（光源；500Wの高圧水銀ランプ、照射強度；100mW/cm<sup>2</sup>）を照射させた。

【0058】次に、酸化処理した半導体電極の裏面に色素を以下のようにして吸着させた。まず、マグネシウムエトキシドで脱水した無水エタノールを溶媒としてこれにルテニウム錯体[cis-Di(thiocyanato)-N,N'-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-ruthenium(I)]を、その濃度が3×10<sup>-4</sup>mol/Lとなるように溶解し、ルテニウム錯体溶液を調製した。次に、この溶液に半導体電極を浸漬し、80℃の温度条件のもとで8



0時間放置した。これにより、半導体電極に色素となるルテニウム錯体が約 $1.5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ で吸着した。次に、開放電圧 $V_{oc}$ を向上させるために、ルテニウム錯体吸着後の半導体電極をアセトニトリル溶液に15分浸漬した後、25℃に保持した窒素気流中において乾燥させ、光電極10を完成させた。

【0059】次に、対極として上記の光電極と同様の形状と大きさを有する白金電極(Pt薄膜の厚さ; 500 nm)、電解質Eとして、ヨウ素及びヨウ化リチウムを含むヨウ素系レドックス溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュボン社製のスパーサーS(商品名:「サーリン」)を準備し、図3に示すように、光電極10と対極CEとスパーサーSを介して対向させ、内部に上記の電解質を充填して色素増感型太陽電池を完成させた。

【0060】(実施例2)半導体電極の裏面の酸化処理を上述の表面処理工程2に従って以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を実施例1と同様の製法により作製した。

【0061】すなわち、図3に示したように、まず、ポテンシオスタットにそれぞれ接続された参照電極と、対極と、増感色素を含有していない光電極とを硫酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、光電極(半導体電極)を作用極とする電気化学セルを構成した。なお、参照電極には $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 電極( $[\text{Cl}^-]$ :飽和、飽和 $\text{KCl}$ 水溶液)を使用し、対極には白金線を使用した。そして、ポテンシオスタットを作動させて、参照電極に対する半導体電極の電位が $0.2 \text{ V vs. Ag}-\text{AgCl}$ となるように、半導体電極にバイアス電圧を印加しつつ、実施例1と同様の条件で、半導体電極の裏面に向けて電磁波を照射させた。

【0062】ここで、上記の半導体電極の電位は、以下に示す実験データにより予め求められた値であり、半導体電極を構成する半導体材料( $\text{TiO}_2$ )に含まれる不純物を十分に酸化除去することが可能な値である。以下、不純物の酸化可能な半導体電極の電位範囲を求めた実験データについて説明する。

【0063】図6は、実施例2の製造方法と同様の方法により製造された光電極にバイアス電圧を変化させながら印加しつつ測定された、電磁波を照射した場合と電磁波を照射しない場合とにおける光電極の電流-電位特性曲線の一例を示すグラフである。なお、この場合も上記と同様の構成のポテンシオスタットに接続された電気化学セルを使用し、電磁波の照射条件も上記と同様にした。図6に示すように、参照電極に対する半導体電極の電位をマイナスの側からプラスの側に増加させた場合、半導体電極の電位が約 $-0.5 \text{ V vs. Ag}-\text{AgCl}$ を超えた電位領域から光電流が急激に増加していることが観測される。このことから、半導体電極の電位が約-

$0.5 \text{ V vs. Ag}-\text{AgCl}$ を超えた電位領域において、半導体電極中の不純物が酸化除去されていることがわかる。そして、半導体電極の電位が $0.2 \text{ V vs. Ag}-\text{AgCl}$ のとき、光電流が最大となり、この電位付近において半導体電極中の不純物の酸化反応が最も効率よく進行することがわかった。

【0064】(実施例3)半導体電極の裏面の酸化処理を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を実施例1と同様の製法により作製した。

【0065】半導体電極の裏面の酸化処理は、超音波を照射しなかったこと以外は、実施例1と同様の条件のもとで行った。すなわち、まずイオン交換水中に、実施例1と同様の光電極を浸漬した。次いで、イオン交換水の温度を50℃に保持し、半導体電極の裏面に向けて電磁波(光源; 500Wの高圧水銀ランプ、照射強度;  $100 \text{ mW/cm}^2$ )を照射させた。

【0066】(実施例4)半導体電極の裏面の酸化処理を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を実施例1と同様の製法により作製した。

【0067】半導体電極の裏面の酸化処理は、超音波を照射せず、イオン交換水のかわりに電解質溶液を使用した以外は、実施例1と同様の条件のもとで行った。すなわち、まず、電解質溶液として、硫酸ナトリウム水溶液(溶質濃度;  $0.1 \text{ mol/L}$ )を調製し、この電解質溶液中に、実施例1と同様の光電極を浸漬した。次いで、電解質溶液中の温度を50℃に保持し、半導体電極の裏面に向けて電磁波(光源; 500Wの高圧水銀ランプ、照射強度;  $100 \text{ mW/cm}^2$ )を照射させた。

【0068】(実施例5)半導体電極の裏面の酸化処理を以下のようにして行ったこと以外は、実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を実施例2と同様の製法により作製した。

【0069】半導体電極の裏面の酸化処理は、超音波を実施例1と同様の条件のもとで更に照射させたこと以外は、実施例2と同様の条件のもとで行った。すなわち、まず、電解質溶液として、硫酸ナトリウム水溶液を調製した。そして、ポテンシオスタットにそれぞれ接続された参照電極と、対極と、増感色素を含有していない光電極とを硫酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、光電極を作用極とする実施例2と同様の電気化学セルを構成した。そして、ポテンシオスタットを作動させて、参照電極に対する半導体電極の電位が $0.2 \text{ V vs. Ag}-\text{AgCl}$ となるように、半導体電極にバイアス電圧を印加しつつ、実施例1と同様の条件で、半導体電極の裏面に向けて電磁波及び超音波を照射させた。

【0070】(比較例1)半導体電極の裏面の酸化処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を実施例1



と同様の製法により作製した。

【0071】(比較例2)半導体電極の裏面の酸化処理において波長が650nmである波長の電磁波を照射したこと以外は実施例1と同様の製法により実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を作製した。

【0072】なお、上記の比較例2の他に、半導体電極の裏面の酸化処理において波長が450nmを超える範囲の波長の電磁波を照射したこと以外は実施例1と同様の製法により実施例1と同様の色素増感型太陽電池用光電極及び色素増感型太陽電池を作製し後述の電池特性試験をしたところ、その特性は上記の比較例2とほぼ同等であった。

【0073】[電池特性試験]電池特性試験を行ない、実施例1～実施例5、比較例1～比較例2の色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ を測定した。電池特性試験は、ソーラーシミュレータを用い、AMフィルターを通したキセノンランプから1000W/m<sup>2</sup>の疑似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、開放電圧(V<sub>oc</sub>/V)、短絡電流(I<sub>sc</sub>/mA cm<sup>-2</sup>)、曲線因子(F.F.)及びエネルギー変換効率( $\eta$ /%)を求めた。その結果を表1に示す。

【0074】

【表1】

	Voc (V)	Isc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	効率 $\eta$ (%)
実施例 1	0.72	13	0.68	6.4
実施例 2	0.72	14	0.69	7
実施例 3	0.71	13.5	0.68	6.5
実施例 4	0.71	14	0.67	6.7
実施例 5	0.72	14	0.69	7.0
比較例 1	0.68	12	0.67	5.5
比較例 2	0.68	11	0.67	5.0

【0075】表1に示した結果から明らかなように、実施例1～実施例5色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ は、それぞれに対応する比較例1～比較例2色素増感型太陽電池のエネルギー変換効率 $\eta$ よりも高い値を示した。

【0076】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体電極を構成する半導体材料に含まれる光電変換反応を阻害する不純物を十分に酸化除去することができるので、優れた光電変換効率を有する色素増感型太陽電池用光電極を得ることができる。また、優れた光電変換効率を有する色素増感型太陽電池用光電極を用いることにより、優れたエネルギー変換効率を有する色素増感型太陽電池を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方法により製造される光電極の一例を示す模式断面図である。

【図2】図1に示す領域100の部分の模式拡大断面図である。

【図3】本発明の色素増感型太陽電池の製造方法により製造される色素増感型太陽電池の一例を示す模式断面図である。

【図4】本発明の色素増感型太陽電池用光電極の製造方

法の表面処理工程の一例を示す工程図である。

【図5】図4に示す表面処理工程の別の例を示す工程図である。

【図6】図5に示す表面処理工程において、光電極にバイアス電圧を変化させながら印加しつつ測定した、電磁波を照射した場合と電磁波を照射しない場合とにおける光電極の電流-電位特性曲線の一例を示すグラフである。

【符号の説明】

1…透明電極、2…半導体電極、3…透明導電膜、4…基板、10…色素増感型太陽電池用光電極、20…色素増感型太陽電池、30、32…容器、40…ポテンシオスタット、50…電気化学セル、100…色素増感型太陽電池用光電極10の部分領域、C1…紫外線照射時における光電極の電流-電位特性曲線、C2…暗時における光電極の電流-電位特性曲線、CE…色素増感型太陽電池20の対極、CE10…電気化学セル50の対極、E…色素増感型太陽電池20の電解質、E10…電解質溶液、E20…電気化学セル50の電解質溶液、F1、F2、F3、…受光面、F22…半導体電極2の裏面、I2(R)…不純物、I2(Ox)…不純物I2(R)の酸化生成物、L10…電磁波、P1…多孔質半導体粒子、P2…増感色素、RE…参照電極、S…スペーサー、US10…超音波。



(72)発明者 元廣 友美  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 福本 俊吾  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内

(72)発明者 遠山 智之  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内

(72)発明者 豊田 竜生  
愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ  
ン精機株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 CB30 FA02 FA03 FA04  
GA03

5H032 AA06 AS16 BB05 BB07 BB10  
CC11 CC16 CC17 EE16 EE17  
HH07 HH08